

⑤①

Int. Cl.:

C 0 9-02

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 C 17-04

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 27 045 A1

①①

# Offenlegungsschrift 24 27 045

②①

Aktenzeichen:

P 24 27 045.9-42

②②

Anmeldetag:

5. 6. 74

④③

Offenlegungstag:

2. 1. 75

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

11. 6. 73 USA 368569

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Aethyldichlorid

⑦①

Anmelder:

Stauffer Chemical Co., Westport, Conn. (V.St.A.)

⑦④

Vertreter:

Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Hoeppener, A.;  
Wolff, H.J., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Beil, H.Chr., Dr.jur.; Rechtsanwälte,  
6230 Frankfurt

⑦②

Erfinder:

Campbell, Ramsey Gordon, Berkeley, Calif. (V.St.A.)

DT 24 27 045 A1

4. Juni 1974  
2427045

Unsere Nr. 19 157

Stauffer Chemical Company  
Westport, Connecticut, V.St.A.

### Verfahren zur Herstellung von Aethylendichlorid

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Aethylendichlorid durch die Additionschlorierung von Aethylen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichloräthan durch Additionschlorierung, wobei die durch die exotherme Reaktion von Chlor und Aethylen erzeugte Wärme zur Verdampfung und zum Rektifizieren des hergestellten Aethylendichlorids verwendet wird.

Die Herstellung von Dichloralkanen durch Chlorierung eines geeigneten Olefins in flüssiger Phase unter geeigneten Bedingungen ist bekannt. Die USA-Patentschrift Nr. 2 929 852, die britischen Patentschriften Nr. 1 231 127, 760 308 und die deutsche Patentschrift Nr. 2 224 253 beschreiben Verfahren zur Herstellung von Dichloralkanen, wobei ein Olefin in der flüssigen Phase bei geeigneten Temperaturen mit Chlor additionschloriert wird. Gemäss diesen Patentschriften wird das gebildete Dichloralkan destilliert oder verdampft und der weiteren Behandlung zugeleitet. Im Falle der USA-Patentschrift Nr. 2 929 852 und der britischen Patentschrift Nr. 1 231 127 wird das dampfförmige Dichloralkan einer nahe angeordneten Fraktionierdestillationskolonne zugeführt, wo die durch die Reaktionswärme von Chlor und Aethylen zur Fraktionierung des verdampften Dichloralkans verwendet wird. Auch die britische Patentschrift Nr. 1 231 127 beschreibt die Fraktionierung von Dichloralkan, das aus mindestens einer anderen Quelle erhalten wird. Gemäss dieser Patentschrift genügt die in dem verdampften Dichloralkan enthaltene Reaktionswärme, um den Dichloralkandampf zu rektifizieren, und wegen des hohen Ueberschusses an vorhandener Wärme

409881/1260

2427045

kann die zusätzlich zum Rektifizieren rohen Dichloralkans aus einer anderen Quelle, z.B. rohen Dichloralkans, welches bei der Oxychlorierung eines Olefins erhalten wurde, und/oder nichtumgewandelten wieder in den Kreislauf zurückgeführten Dichloralkans aus einem Pyrolysesystem, in welchem Dichloralkan zu einem gegebenen Monochloralken pyrolysiert wird, verwendet werden.

Die in diesen Patentschriften beschriebenen Verfahren haben eine Anzahl von Nachteilen. So verwenden einige, wenn nicht alle dieser Arbeitsweisen ein siedendes flüssiges Medium zur Ausführung der Chlorierung. Eine Schwierigkeit bei diesem System ist, dass, wenn das Verdampfen am Ort der Reaktion erfolgt, der gebildete Dampf als ein abziehendes Gas das Abziehen nichtumgesetzten Chlors und Aethylen bewirkt, bevor sich diese umsetzen oder lösen. Daraus ergibt sich eine geringe Umwandlung und Selektivität.

Ein zusätzliches, bei mindestens einem der bekannten Verfahren vorkommendes Problem bezieht sich auf die Blasenbildung. Bei diesem bekannten Verfahren werden Aethylen und Chlor mit geringer Geschwindigkeit in den Boden eines Tankreaktionsgefäßes eingeführt, das teilweise mit Aethylendichlorid und Katalysator gefüllt ist. Das gebildete Aethylendichlorid wird aus dem Tank verdampft und einer Fraktionierkolonne zugeführt, wo es gereinigt wird. Wenn jedoch Versuche gemacht werden, die Zugabegeschwindigkeit von Aethylen und Chlor zu steigern, löst sich das gesamte Aethylen nicht und neigt dazu, Gasblasen zu bilden, die, nicht umgesetzt oder teilweise umgesetzt, der Flüssigkeit entsteigen und den Tank verlassen. Daher ist dieses bekannte Verfahren bezüglich des Durchsatzes begrenzt, so dass relativ geringe Zugabegeschwindigkeiten der Reaktionsteilnehmer eingehalten werden müssen.

Ferner fördert, wenn die Zugabegeschwindigkeiten erhöht werden und sich mehr Chlor und Aethylen umsetzen, die vermehrte abgegebene Wärme ein erhöhtes Sieden und kann sowohl zu einem Sicherheitsproblem als auch zur Bildung von Nebenprodukten führen. Bei einem anderen bekannten Verfahren, bei welchem erhöhte Zugabegeschwindigkeiten von Aethylen und Chlor aufrecht erhalten werden, ist ein äusseres Wärmeaustauschsystem erforderlich, um die Blasen-

409881/1260

grösse zu regulieren.

Die vorliegende Erfindung vermeidet diese Probleme durch Schaffung eines genau kontrollierten Reaktionssystems, in dem die Umsetzung von Chlor und Aethylen in einem schnell umlaufenden flüssigen Medium in einer Zone erhöhten Drucks bei einer Temperatur, die unterhalb der Verdampfungstemperatur des Mediums beim Druck in der Zone liegt, und in welchem das Produkt rasch zu einer Zone reduzierten Drucks geleitet wird, worin mindestens ein Teil der Flüssigkeit, die nunmehr das Produkt Aethylendichlorid enthält, verdampft und der Aethylendichloridgewinnung zugeführt wird, ausgeführt wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aethylendichlorid, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Aethylen und Chlor in eine unter erhöhtem Druck stehende Reaktionszone, welche ein umlaufendes flüssiges Medium, das bei einer Temperatur unterhalb der Verdampfungstemperatur des Mediums bei dem in der Reaktionszone herrschenden Druck gehalten wird, einführt, wobei rohes flüssiges Aethylendichlorid gebildet wird, dass man das rohe flüssige Aethylendichlorid als einen Teil des umlaufenden flüssigen Mediums zu einer unter vermindertem Druck stehenden Zone führt, wobei man Druck und Temperatur dieser Zone auf Werten hält, bei denen wenigstens ein Teil des umlaufenden flüssigen Mediums durch die bei der Umsetzung von Chlor und Aethylen freiwerdende Reaktionswärme verdampft wird, dass man den Aethylendichlorid enthaltenden Dampf durch eine Rektifikations- oder Fraktionierungszone führt und den Aethylendichlorid enthaltenden Dampf mit Hilfe der bei der Reaktion von Chlor und Aethylen freiwerdenden Reaktionswärme rektifiziert, dass man das gereinigte Aethylendichlorid aus der Rektifikationszone gewinnt, während gleichzeitig der verbleibende Rest des umlaufenden flüssigen Mediums aus der unter vermindertem Druck stehenden Zone in die Reaktionszone zurückgeführt wird.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, bei welchem Aethylen und Chlor in einem umlaufenden flüssigen Medium in einer Zone erhöhten Drucks, wie angegeben, und in Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur zwischen etwa 85° und etwa 180°C umgesetzt werden, um rohes flüssiges Aethylendichlorid zu bilden. Das so erhaltene rohe flüssige Aethylendi-

chlorid wird als ein Teil des umlaufenden flüssigen Mediums zu einer Zone reduzierten Drucks, wo mindestens ein Teil des umlaufenden flüssigen Mediums durch die Reaktionswärme verdampft wird, und einer Fraktionier- oder Rektifizierzone geleitet, um Aethylen-dichlorid zu erhalten, wobei das umlaufende flüssige Medium zur Reaktionszone zurückgeführt wird. Vorzugsweise wird die Fraktionierzone auch mit einem Aethylen-dichlorid enthaltenden Strom aus einer anderen Quelle beschickt, wie aus einer Aethylen-dichlorid-trennzone einer Aethylen-dichloridpyrolysezone. Der Aethylen-dichlorid enthaltende Dampf und der Aethylen-dichlorid enthaltende Strom werden durch die Reaktionswärme zu einem gereinigten Aethylen-dichlorid fraktioniert.

Ganz besonders betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Aethylen-dichlorid, bei dem Aethylen und Chlor in einem umlaufenden flüssigen Reaktionsmedium in einer Zone erhöhten Drucks, wie angegeben, und bei einer Temperatur von etwa 85° bis etwa 160°C in Gegenwart eines Katalysators zu rohem flüssigem Aethylen-dichlorid umgesetzt werden. Das rohe Aethylen-dichlorid wird als ein Teil des umlaufenden flüssigen Mediums einer Zone reduzierten Drucks zugeleitet, worin mindestens ein Teil des umlaufenden Mediums durch die Reaktionswärme des Chlors und Aethylens verdampft wird. Der Aethylen-dichlorid enthaltende Dampf wird einer Fraktionierzone zugeführt, in welche auch ein Aethylen-dichlorid enthaltender Strom aus einer Aethylen-dichlorid-trennzone einer Aethylen-dichloridpyrolysezone gespeist wird. Der Aethylen-dichlorid enthaltende Dampf und der Aethylen-dichlorid enthaltende Strom werden unter Verwendung der bei der Umsetzung von Chlor und Aethylen erzeugten Wärme fraktioniert, und man erhält ein gereinigtes Aethylen-dichlorid, während gleichzeitig das umlaufende flüssige Medium aus der Zone verminderten Drucks zur Reaktionszone zurückkehrt. Die Erfindung betrifft auch die Chlorierung des Aethylen-dichlorid enthaltenden Stromes, bevor er in die Fraktionierzone eintritt, um Verunreinigungen, wie Chloropren, zu schwerer siedenden Verunreinigungen zu chlorieren, die in der Fraktionierzone entfernt werden können.

409881/1260

Nachstehend wird die Erfindung anhand der Zeichnungen beschrieben.

In Fig. 1 werden Aethylen und Chlor z.B. als Gase über die Leitungen 1 und 2 in das Kreislaufreaktionsgefäß 3 eingeführt, das ein umlaufendes flüssiges Medium, z.B. Aethylendichlorid und einen Katalysator, z.B. Eisen(III)chlorid enthält. Das Chlor und das Aethylen brauchen nicht rein zu sein. Das Chlor kann z.B. 1 bis 10 % Luft, kleine Mengen Wasserstoff und andere Komponenten enthalten. In ähnlicher Weise kann das Aethylen (und tut dies oft) geringe Mengen anderer Materialien enthalten. Das Chlor kann gewünschtenfalls ganz oder teilweise als eine Flüssigkeit eingeführt werden.

Die Verhältnisse der zu dem umlaufenden flüssigen Medium zugesetzten Reaktionsteilnehmer können in einem weiten Bereich schwanken. Vorzugsweise werden sie in solchen Anteilen zugesetzt, dass ein leichter Ueberschuss an Aethylen über die stöchiometrische Menge, die zur Umsetzung mit dem Chlor erforderlich ist, vorhanden ist. Ein bevorzugtes Verhältnis ist etwa 1,01 Mol bis etwa 1,10 Mol Aethylen pro Mol Chlor. Jedoch kann auch ein geringer Ueberschuss an Chlor verwendet werden. Die Zugabegeschwindigkeiten können erheblich variieren und hängen zu einem grossen Teil von der Grösse der Anlage, der gewünschten Herstellungsmenge, den gewünschten Umlaufgeschwindigkeiten usw. ab. Der Fachmann kann die Zugabegeschwindigkeiten leicht einstellen, um gute Ergebnisse zu erhalten.

Die Umsetzung von Aethylen und Chlor wird im allgemeinen in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Bei dem vorliegenden Verfahren können alle bekannten Katalysatoren, die im allgemeinen mit dieser Umsetzung verbunden sind, verwendet werden. So können z.B. Metallchloride, wie Eisen(III)chlorid, Antimonchlorid und Kupferchlorid verwendet werden. Bevorzugt wird Eisen(III)chlorid. Der besondere verwendete Katalysator ist eine Sache der Wahl und bildet keinen Teil der Erfindung. Im allgemeinen ist der Katalysator in einer Menge von etwa 50 ppm bis etwa 6000 ppm vorhanden, wobei die spezifische Menge frei gewählt werden kann.

409881/1260

Die Temperaturen, bei welchen die Chlorierung ausgeführt wird, umfassen solche, bei denen das umlaufende flüssige Medium, in welches das Aethylen und Chlor eingebracht werden, in dem Reaktionsbereich oder der Reaktionszone unter den verwendeten Druckbedingungen nicht verdampft. Wenn die Herstellung von Aethylendichlorid gewünscht wird, wird die Reaktion von Aethylen und Chlor in einem umlaufenden flüssigen Medium, das bei einer Temperatur von etwa 85° bis etwa 180°C gehalten wird, unter genügendem Systemdruck durchgeführt, so dass das Aethylendichlorid, das normalerweise bei etwa 83,5°C siedet, in der Reaktionszone nicht verdampft. Temperaturen von etwa 85° oder 90°C bis etwa 160°C sind bevorzugt.

Die in der Reaktionszone verwendeten Drücke können erheblich variieren, vorausgesetzt, dass sie genügen, um die Verdampfung des in der Reaktionszone bei der Temperatur der Reaktionszone gebildete Aethylendichlorid zu verhindern, und andere Bedingungen erfüllen, wie sie hier erwähnt werden. Der Fachmann wird erkennen, dass ein Druckdifferential zwischen dem oberen Teil und dem Boden des senkrechten Kreislaufabschnitts 4 des Reaktionsgefäßes besteht. Dieses Druckdifferential wird erstens durch den statischen Druck des umlaufenden flüssigen Mediums im Kreislaufabschnitt 4 erzeugt und mit der Höhe des Abschnitts schwanken. Für die Zwecke der Erfindung muss das Differential genügen, um das in der Reaktionszone gebildete Aethylendichlorid in flüssiger Phase zu halten, bis es aus dem Reaktionsbereich oder der Reaktionszone abgeleitet wird. Der Druck und die Temperatur in der Kammer 5 werden so gehalten, dass mindestens ein Teil des umlaufenden flüssigen Mediums sich <sup>entspannt</sup> oder verdampft. Die Kammer 5 ist tatsächlich eine Verlängerung des Kreislaufabschnitts 4. Wenn das gebildete Aethylendichlorid erst einmal aus der Reaktionszone mittels des umlaufenden flüssigen Mediums entfernt und über den Kreislaufabschnitt 4 in die Kammer 5 geleitet ist, verursacht die Druckverminderung zusammen mit der Reaktionswärme, dass ein Teil des umlaufenden flüssigen Mediums, welches das gebildete rohe Aethylendichlorid enthält, verdampft. Je nach den Bedingungen kann ein Teil des

409881/1260

umlaufenden flüssigen Mediums im oberen Teil des Kreislaufabschnitts 4 verdampfen.

Im allgemeinen braucht das Druckdifferential zwischen der Reaktions- und der Verdampfungszone nur ausreichend zu sein, um das gebildete Aethylendichlorid in flüssigem Zustand zu halten, bis es aus der Reaktionszone austritt. So kann das Druckdifferential kleine bis grosse Werte besitzen. In der Praxis kann das Druckdifferential zwischen der Reaktionszone (die den Bereich des Eintritts der Reaktionsteilnehmer bis zu dem Punkt umfasst, wo die Reaktion praktisch beendet ist) und der Verdampfungszone (die beginnt, wo ein Teil des Mediums zum Verdampfen neigt) zwischen  $0,07 \text{ kp/cm}^2$  bis etwa  $1,758 \text{ kp/cm}^2$  oder grösser sein. Ein Druckdifferential von etwa  $0,141 \text{ kp/cm}^2$  bis etwa  $1,406 \text{ kp/cm}^2$  wird bevorzugt. Der Fachmann wird erkennen, dass zwischen der Reaktionszone und der Verdampfungszone eine "ruhige" Zone vorhanden ist, in der praktisch keine Reaktion oder Verdampfung stattfindet. Diese Zone wird in ihrem Ausmass z.B. in Abhängigkeit von der Grösse des Kreislaufabschnitts 4, der Geschwindigkeit der Flüssigkeit etc. variieren. Wenn eine ausgezeichnete Kontrolle erfolgt, kann das Ausmass der "ruhigen" Zone herabgesetzt werden.

Im allgemeinen können die Drücke im Chlorierungsgefäss 3 von atmosphärischem Druck (in der Verdampfungszone) bis zu  $4,55 \text{ kp/cm}^2$  oder höher variieren. Beispielsweise werden die Drücke in der Verdampfungszone normalerweise zwischen atmosphärischem Druck und etwa  $3,84 \text{ kp/cm}^2$  betragen, wobei die Drücke zwischen atmosphärischem Druck und etwa  $3,14 \text{ kp/cm}^2$  bevorzugt werden. In der Reaktionszone werden die Drücke zwischen etwa  $1,17 \text{ kp/cm}^2$  bis etwa  $4,55 \text{ kp/cm}^2$  oder  $5,25 \text{ kp/cm}^2$  schwanken, wobei ein Bereich von etwa  $1,73 \text{ kp/cm}^2$  bis etwa  $4,19 \text{ kp/cm}^2$  bevorzugt wird.

Der Fachmann wird erkennen, dass ein wenn auch leichtes Temperaturdifferential zwischen dem oberen und unteren Teil des Kreislaufabschnitts 4 (und der Kammer 5) besteht. Da ein Teil des umlaufenden flüssigen Mediums am oberen Ende des Kreislaufabschnitts 4 rasch auszutreten beginnt, folgt eine Absorption von



Wärme durch den rasch sich <sup>entspannenden</sup> Dampf, wodurch ein etwas kühlerer Bereich als in der Reaktionszone geschaffen wird, wo die stark exotherme Reaktion erfolgt. Das umlaufende flüssige Medium, das nun etwas kühler ist, wird durch den Auslass 6 über den Kreislaufabschnitt 7 zur Reaktionszone zurückgeführt. Im allgemeinen wird ein Temperaturdifferential von etwa  $0,5^{\circ}$  bis etwa  $10,0^{\circ}\text{C}$  aufrecht erhalten, wobei ein Bereich von etwa  $1,5^{\circ}$  bis  $6,5^{\circ}\text{C}$  bevorzugt ist.

Die tatsächlichen Temperaturen in der Verdampfungszone können durch den Fachmann eingestellt werden und hängen bei der vorliegenden Situation von einer Anzahl Faktoren ab, einschliesslich der Zusammensetzung des flüssigen Mediums. Normalerweise werden die Temperaturen in der Verdampfungszone zwischen etwa  $83,5^{\circ}$  und etwa  $180^{\circ}\text{C}$  liegen, vorzugsweise zwischen etwa  $83,5^{\circ}$  und etwa  $160^{\circ}\text{C}$ .

Die Geschwindigkeit des umlaufenden flüssigen Mediums in dem Bereich des Eintritts der Reaktionsteilnehmer ist bedeutend, wenn auch nicht kritisch, für die Ergebnisse. Das Medium muss in einem Turbulenzzustand durch Verwendung einer Umlaufgeschwindigkeit gehalten werden, die zusammen mit der Behältergrösse, Dichte und Viskosität der Flüssigkeit eine wesentliche Auflösung oder Reaktion des Chlors und des Äthylens und eine rasche Verteilung der Reaktionswärme bewirkt, so dass die Verdampfung des gebildeten Äthylendichlorids nicht unter den verwendeten Druck- und Temperaturbedingungen erfolgt. Diese Umlaufgeschwindigkeit wird bis zu einem gewissen Grade je nach Bau und Grösse des Reaktionsgefässes variieren. Im allgemeinen ist eine Umlaufgeschwindigkeit von etwa  $0,15\text{ m/sec}$  bis etwa  $4,57\text{ m/sec}$  im Bereich der Einführung der Reaktionsteilnehmer geeignet, wobei eine Geschwindigkeit von etwa  $0,30\text{ m/sec}$  bis etwa  $3,05\text{ m/sec}$  bevorzugt wird, am meisten aber eine Umlaufgeschwindigkeit von etwa  $0,61\text{ m/sec}$  bis etwa  $2,43\text{ m/sec}$ .

Vorzugsweise wird der Umlauf des flüssigen Mediums im Chlorierungsgefäss 3 in erster Linie durch Gasdruck bewirkt, obwohl eine kleinere Antriebskraft durch Dichteunterschiede im Kreislaufabschnitt 4 des Chlorierungsgefässes 3 wegen der vorher erwähnten

+ ) oder besser gesagt, das Aufsteigen des Gases

409881/1260

Temperaturdifferentiale auftritt. Der Gasdruck wird hauptsächlich durch das Aethylen (und Chlor, wenn es als Dampf zugeführt wird) geliefert, bevor die Aethylenblasen zusammenfallen oder sich umsetzen. Zusätzlicher Druck kann gewünschtenfalls, vorausgesetzt, dass geeignete Temperatur- und Druckbedingungen vorliegen, angelegt werden. Insbesondere wird, da die Aethylen- und Chlorblasen sich lösen oder umsetzen und zusammenfallen, das gebildete flüssige Aethylendichlorid durch eine ruhige Zone geleitet, in welcher keine Blasen (oder praktisch keine) vorhanden sind. Da sich das flüssige Aethylendichlorid gebildet hat, steigt nun ein Teil der umlaufenden Flüssigkeit im Kreislaufabschnitt 4 des Chlorierungsgefässes 3 weiter an. Die Druckverminderung, verbunden mit geeigneten Temperaturbedingungen, wird bewirken, dass ein Teil der Flüssigkeit verdampft und Druck erzeugt. Der Fachmann kann leicht die Höhe des Kreislaufabschnitts 4 ermitteln, um diesen zusätzlichen Druck zu schaffen. Aeussere Umlaufmittel, wie eine Pumpe oder Pumpen, können vorgesehen werden, sind aber gewöhnlich nicht nötig.

Jede geeignete Zusammensetzung von Reaktionsflüssigkeiten kann verwendet werden, vorausgesetzt, dass das umlaufende flüssige Medium unter geeigneten Bedingungen, wie oben ausgeführt, arbeiten und einen Teil desselben in der Zone verminderten Drucks verdampfen kann. Das umlaufende flüssige Medium wird im allgemeinen einen flüssigen chlorierten Kohlenwasserstoff mit zwei Kohlenstoffatomen, wie 1,2-Dichloräthan, 1,1,2-Trichloräthan, 1,1,1,2- oder 1,1,2,2-Tetrachloräthan, Pentachloräthan und Mischungen dieser Materialien (Hexachloräthan ist ein Feststoff, obwohl es oft als eine Verunreinigung in Lösung vorhanden ist) umfassen. Normalerweise ist einer dieser Stoffe in grösseren Mengen vorhanden, vorzugsweise Aethylendichlorid oder 1,1,2-Trichloräthan. Zum Beispiel kann das umlaufende flüssige Medium 50 % bis etwa 100 % Aethylendichlorid enthalten. Der Rest besteht aus verschiedenen Mengen der anderen genannten Materialien, einschliesslich chlorierten Kohlenwasserstoffverunreinigungen, ihren Reaktionsprodukten, sauerstoff-

409881/1260

beladenen Verunreinigungen, den Verunreinigungen aus der Oxychlorierung und irgendwelchen Materialien, die aus der Fraktioniersäule zurückfließen. Oder das Medium kann z.B. hauptsächlich 1,1,2-Trichloräthan, z.B. bis zu 65 %, sein, der Rest Aethylendichlorid und/oder die anderen genannten Materialien, Verunreinigungen etc.

Wie in Fig. 1 gezeigt, werden die verdampften chlorierten Kohlenwasserstoffe aus der Kammer 5 über die Leitung 8 zur Fraktionierungszone oder Säule 9 geleitet, in der die durch die Reaktion zwischen Chlor und Aethylen erzeugte Wärme zur Fraktionierung der chlorierten Kohlenwasserstoffe und zur Erzeugung eines gereinigten Aethylendichlorids verwendet wird. Das Aethylendichlorid kann als eine Flüssigkeit oder als Dampf nach Verfahren, die dem Fachmann bekannt sind, entnommen werden, obwohl die Zeichnung die Entnahme in flüssiger Form durch Leitung 10 zeigt. Leichtflüchtige Stoffe, wie Luft,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , und geringe Mengen verschiedener chlorierter Kohlenwasserstoffe als auch etwas Aethylendichlorid werden oben aus der Fraktionierungszone 9 durch Leitung 11 entfernt, im Austausch 12 gekühlt und durch Leitung 13 zum Sammelabscheider 14 geführt. Im Abscheider 14 werden Aethylendichlorid und kondensierbare leichtflüchtige Stoffe weitgehend von den anderen Materialien getrennt, und ein nicht kondensierbarer, leichtflüchtige Stoffe enthaltender Strom wird zur weiteren Verarbeitung oder zum Verwerfen durch Leitung 15 entfernt. Ein Teil oder die gesamten in der Einheit 14 aus den leichtflüchtigen Stoffen gesammelten gekühlten kondensierten Materialien werden über Leitung 16 zur Fraktionierungszone 9 zurückgeführt, um Rückfluss zu erreichen, und etwas wird gewünschtenfalls über Leitung 17 gewonnen. Die Rückflussgeschwindigkeiten in der Säule 9 können vom Fachmann bestimmt werden und bilden nicht einen Teil der Erfindung. Die Flüssigkeit kann über Leitung 18 zur Kammer 5 (oder zum Kreislaufabschnitt 7) zurückgeführt werden, und eine Ableitung kann zur Entfernung von Verunreinigungen vorgesehen werden.

409881/1260

Die Fraktionierungszone 9 kann auch durch die Leitung 20 mit einem Aethylendichlorid enthaltenden Strom einer anderen Quelle, wie Aethylendichloridpyrolysezone 21, gespeist werden. Insbesondere wird das Aethylendichlorid, z.B. das von der Leitung 10 stammende, in der Zone 21 dehydrochloriert oder "gespalten" unter Bedingungen und nach Verfahren, wie sie allgemein bekannt sind, um nach der Abtrennung rohes Vinylchlorid, Chlorwasserstoff und einen Strom, der ungespaltenes Aethylendichlorid enthält, zu erhalten. Das spezielle Verfahren, das beim "Spalten" des Aethylendichlorids verwendet wird, bildet keinen Teil der vorliegenden Erfindung. Jedes geeignete Verfahren kann angewendet werden, solange ein Strom, der restliches oder nichtgespaltenes Aethylendichlorid enthält, das Charakteristikum des Verfahrens ist. Im allgemeinen werden solche Ströme etwa 90 Mol.% bis etwa 99,8 Mol% Aethylendichlorid enthalten, der Rest sind willkürliche Mengen von schweren chlorierten Kohlenwasserstoffen, Trichloräthylen, 1,1-Dichloräthan und andere verschiedene Produkte. Bei den meisten dieser Verfahren weist der das Aethylendichlorid enthaltende Strom wieder bedeutende kleinere Mengen Chloropren, z.B. 0,01 Mol% bis etwa 0,3 Mol.%, auf. Dieses Chloropren neigt während des Verfahrens zum Polymerisieren. Der Aethylendichlorid enthaltende Strom kann in der Leitung oder dem Rohr 22 oder, wie gezeigt, im Chlorierungsgefäß 23 chloriert werden. Der Strom wird unter geeigneten Bedingungen chloriert, um den grössten Teil des Chloroprens und einen Teil des Trichloräthylens im Strom zu schwersiedenden chlorierten Verbindungen umzuwandeln. Man kann jedes übliche Verfahren zur Chlorierung des Stromes verwenden, solange dieses Verfahren die anderen gewünschten Bedingungen im Strom nicht ausdrücklich beeinflusst oder andere unerwünschte Verunreinigungen einführt.

Insbesondere kann der Strom unter Verwendung von Chlor als Chlorierungsmittel bei einer Temperatur zwischen etwa 0°C und etwa 165°C, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen etwa 0°C und etwa 120°C, chloriert werden. Das Chlor kann in Molverhältnissen von etwa 0,7 Mol bis etwa 3,0 Mol pro Mol vorhandenem Chloropren

409881/1260

zugegeben werden. Ein Molverhältnis von etwa 1,0 Mol bis etwa 2,5 Mol Chlor pro Mol Chloropren wird bevorzugt. Es können auch Katalysatoren zugesetzt werden, obwohl dies normalerweise nicht notwendig ist. Der etwa gewählte spezielle Katalysator ist dem Fachmann bekannt und bildet keinen Teil der Erfindung. Es können atmosphärische Drücke und auch solche über oder unter dem Atmosphärendruck verwendet werden. Nach der Chlorierung des Chloroprens im Strom wird dieser über Leitung 20 zur Fraktionierzone 9 geleitet, worin die schwer- und leichtsiedenden Verunreinigungen leicht entfernt werden. Die durch die Umsetzung des Chlors mit dem Äthylen im Reaktionsgefäß 3 erzeugte Wärme genügt, um sowohl die Fraktionierung dieses zugegebenen Stromes als auch des durch die Reaktion gebildeten verdampften rohen Äthylendichlorids zu bewirken. Gewünschtenfalls kann die Fraktionierzone 9 eine Vorrichtung zum Aufwärmen (nicht gezeigt) für das Inbetriebsetzen und für die Flexibilität aufweisen.

Gleichzeitig kann ein unreines (oder teilweise gereinigtes) trockenes Äthylendichlorid aus einer Oxychlorierungszone durch die Leitung 24 in das Chlorierungsgefäß 3 eingeführt werden. Insbesondere werden Äthylen, Sauerstoff (z.B. als Luft) und HCl in der Zone 25 in Gegenwart eines Katalysators unter geeigneten Bedingungen, die dem Fachmann bekannt sind, in Berührung gebracht, um ein abfließendes Gemisch zu erhalten, das u.a. Äthylendichlorid, HCl, Äthylen, Sauerstoff,  $N_2$ , kleine Mengen sauerstoffbeladener Verbindungen und andere chlorierte Kohlenwasserstoffe und Materialien enthält. Das speziell verwendete Oxychlorierungsverfahren ist nicht kritisch, so dass jedes übliche Oxychlorierungsverfahren verwendet werden kann, so z.B. das in der belgischen Patentschrift Nr. 718 777 beschriebene. Die Temperaturen können zwischen etwa  $180^{\circ}$  und etwa  $400^{\circ}C$ , vorzugsweise zwischen etwa  $200^{\circ}$  und etwa  $375^{\circ}C$ , liegen. Man kann bei atmosphärischem oder höherem Druck arbeiten, normalerweise bei Drücken von etwa 1 atm bis etwa 50 atm, wobei Drücke zwischen 1 und etwa 30 atm bevorzugt werden. Die bei Oxychlorierungsverfahren normalerweise verwendeten Katalysatoren können eingesetzt werden, insbesondere solche, die Kupferchlorid enthalten.

409881/1260

Der aus der Oxychlorierungszone austretende Strom wird durch die Leitung 26 einer Anzahl von Behandlungsstufen zugeführt, einschliesslich der Kühl- oder Abschreckzone 27 und der Neutralisierungszone 29. In der Kühlzone 27 wird der Oxychlorierungsstrom (z.B. mit einer Temperatur von etwa  $180^{\circ}$  bis etwa  $400^{\circ}\text{C}$ ) gekühlt und ergibt eine flüssige Mischung, die unreines Aethylendichlorid, Wasser und HCl enthält. Die Temperatur des Stromes wird in der Kühlzone auf etwa  $-40^{\circ}$  bis etwa  $80^{\circ}\text{C}$  erniedrigt und beträgt vorzugsweise etwa  $-25^{\circ}$  bis etwa  $50^{\circ}\text{C}$ . Nach Abtrennung mindestens des Hauptteils des Wassers und des HCl wird das rohe Aethylendichlorid durch die Leitung 28 zur Zone 29 geleitet, wo es mit einer Base, gewöhnlich einer anorganischen Base, wie einem Alkalimetallhydroxyd, in Berührung gebracht wird. Das basische Material neutralisiert das im Strom vorhandene restliche HCl und setzt sich mit Chloralhydrat um, um dieses zu entfernen. Natriumhydroxyd in Form einer verdünnten Aetznatronlösung, ist das bevorzugte Mittel, um das Chloralhydrat zu neutralisieren und zu entfernen. Das basische Material, z.B. NaOH, wird vorzugsweise in Form einer Aetznatronlösung, die 1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.% Aetznatron enthält, zugesetzt. Das Aetznatron und die wasserlöslichen Reaktionsprodukte werden durch Phasentrennung leicht aus dem rohen Materialstrom abgetrennt.

Der gekühlte neutralisierte Strom wird dann durch die Leitung 30 zu einer Trockenzone 31 und dann vorzugsweise zu einer Zone 32 zur Entfernung der leichtflüchtigen Stoffe geführt, oder es kann eine kombinierte Säule zur Entfernung der leichtflüchtigen Stoffe und zum Trocknen (nicht gezeigt) vorgesehen werden. Wenn eine getrennte Trockenzone verwendet wird, erfolgt das Trocknen durch Fraktionierung, wie angegeben, gemäss bekannten Prinzipien, oder durch Trocknungsmittel, wie  $\text{CaCl}_2$  oder Molekularsiebe. Auf jeden Fall sollte der Strom (rohes Aethylendichlorid), der in das Chlorierungsgefäss 3 eingeführt wird, ziemlich kleine Mengen Wasser, z.B. nicht mehr als etwa 10 bis 100 ppm, enthalten. Obwohl auch grössere Mengen vorhanden sein können, erfolgt die Korrosion in direktem Verhältnis zur vorhandenen Wassermenge. Demgemäss soll-

409881/1260

ten kleinstmögliche Mengen Wasser in dem dem Chlorierungsgefäss 3 zugeführten rohen Aethylendichlorid vorhanden sein. Bei Verwendung von Trocknungsmitteln kann die Ausbeute an leichtflüchtigen Stoffen eliminiert werden. Die leichtflüchtigen Stoffe werden, wie ersichtlich, in der Säule 9 erhalten.

Der vorzugsweise neutrale, getrocknete und teilweise gereinigte Oxychlorierungsstrom wird aus der Zone 32 über die Leitung 24 zum Chlorierungsgefäss 3 geführt. Der Strom wird in das Chlorierungsgefäss vorzugsweise als eine Flüssigkeit eingeleitet, obwohl er gewünschtenfalls auch in Dampfform zugeführt werden kann. Die Temperatur und der Druck werden von einer Vielzahl Faktoren abhängen, so z.B. von der Temperatur und dem Druck in der Säule 32. Gewünschtenfalls kann der teilweise gereinigte Strom vor der Einführung in das Chlorierungsgefäss 3 einer Wärmeaustauschbehandlung unterworfen werden. Die Temperatur des eingeleiteten Stromes wird vorzugsweise etwa 85° bis etwa 130°C betragen, obwohl, wie angegeben, grössere Schwankungen möglich sind. Im Chlorierungsgefäss 3 kann das Aethylendichlorid im Oxychlorierungsstrom einen Teil des umlaufenden Mediums bilden oder kann durch die Reaktionswärme zwischen Chlor und Aethylen verdampft und mit dem aus der Chlorierungsreaktion stammenden unreinen Aethylendichlorid zur Fraktioniersäule 9 geführt werden. Wie angegeben, kann das erhaltene Aethylendichlorid einschliesslich des nun fraktionierten Aethylendichlorids aus dem Oxychlorierungsstrom durch die Leitung 10 entfernt werden. Sowohl hochsiedende Verunreinigungen aus der direkten Chlorierungsreaktion als auch diejenigen aus dem Aethylendichlorid enthaltenden Strom aus der Aethylendichloridpyrolysezone und der unreine Oxychlorierungsstrom werden am Boden des Chlorierungsgefässes 3 durch die Leitung 33 entfernt. Wie vorher angegeben, kann ein Teil der hochsiedenden Verunreinigungen durch die Leitung 19 aus dem flüssigen Strom, der am Boden der Säule 9 austritt, entfernt werden.

Der Oxychlorierungsstrom braucht nicht, obwohl dies bevorzugt wird, zum Chlorierungsgefäss 3 geführt zu werden. Zum Beispiel kann ein Teil (oder der gesamte Strom) zur Fraktioniersäule 9 gesandt werden. Jedoch sind im allgemeinen die mit der Trichlor-

409881/1260

Äthylenbildung verbundenen Probleme proportional zu der zur Säule geleiteten Menge. Der Oxychlorierungsstrom kann zugesetztes rohes Äthylendichlorid aus anderen Quellen in kleineren Mengen, z.B. bis zu 10 Mol.% und selbst 20 Mol.%, enthalten. Zum Beispiel können kleinere Mengen rohes Äthylendichlorid aus anderen Quellen zu dem Oxychlorierungsstrom bei oder vor der Behandlung mit Aetznatron zugegeben werden.

Fig. 2 zeigt eine andere Apparatur, die bei dem erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden kann. Äthylen und Chlor werden durch die Leitungen 1 und 2 in das Chlorierungsgefäss 3 nahe dem Eintritt des Abzugsrohres 4 eingeleitet. Das Chlorierungsgefäss 3 enthält, wie beschrieben, ein umlaufendes flüssiges Medium und einen Katalysator, wie Eisen(III)chlorid. Das Äthylen und das Chlor erzeugen einen Gasdruck für die Flüssigkeit, wie bei der Beschreibung von Fig. 1 angegeben. Wie bei der Ausführungsform von Fig. 1 wird das umlaufende Medium bei Umlaufgeschwindigkeiten gehalten, die praktisch eine Lösung oder Reaktion des Chlors mit dem Äthylen und eine rasche Verteilung der Reaktionswärme bewirken, so dass keine Verdampfung des gebildeten Äthylendichlorids unter den verwendeten Druck- und Temperaturbedingungen erfolgt.

Da sich das Äthylen und das Chlor im umlaufenden flüssigen Medium lösen oder umsetzen, fließt das gebildete flüssige Äthylendichlorid aus der Reaktionszone nahe dem unteren Ende des Abzugsrohres 4 und durch das Rohr zu einer Zone verminderten Drucks, normalerweise nahe dem oberen Ende oder gerade über dem Abzugsrohr 4. Die Erwägungen bezüglich des Druckdifferentials sind ähnlich denen der Ausführungsform von Fig. 1. Der Gesamtdruck und die Temperatur des Systems werden in geeigneter Höhe gehalten, so dass wenigstens ein Teil des umlaufenden Mediums, das nun das gebildete Äthylendichlorid enthält, in dieser Zone verminderten Drucks verdampft. Der Rest des umlaufenden flüssigen Mediums kehrt über den mit Pfeilen bezeichneten Weg zur Reaktionszone zurück. Die Elemente 8, 9, 10, 11, 16, 18, 19, 20, 24 und 33 entsprechen den in Fig. 1 beschriebenen.

409881/1260



Fig. 3 zeigt eine andere Bauweise, die verwendet werden kann. In dieser Einheit ist die Fraktioniersäule 9 nahe dem Chlorierungsgefäß 3 angeordnet. Der Kreislaufabschnitt 5 ist, wie gezeigt, so ausgeführt, dass die Kammer 6 und die Säule 9 integrierend verbunden und auf der Seite des Chlorierungsgefäßes 3 angebracht sind. Andere Bezugsziffern in dieser Figur bezeichnen Elemente, die den oben beschriebenen entsprechen.

Obwohl drei verschiedene Apparaturen beschrieben worden sind, ist die Erfindung nicht auf diese beschränkt. Jede geeignete Apparatur, die die erforderlichen Umlaufbedingungen und zwei Druckzonen aufweist, kann verwendet werden. Zum Beispiel können konzentrische Rohre oder ein Baffle-Tank verwendet werden. Es ist auch nicht notwendig, dass das Chlorierungsgefäß 3 eine ganze Einheit bildet. Die Zonen erhöhten oder verminderten Drucks können verschiedene Einheiten sein, vorausgesetzt, dass den Erfordernissen bezüglich des Umlaufs und andere Grenzen, wie oben angegeben, entsprochen wird.

#### Beispiel 1

Gasförmiges Chlor und Äthylen werden bei Geschwindigkeiten von  $8250,6 \text{ kg/m}^2/\text{h}$  bzw.  $3276,2 \text{ kg/m}^2$  Querschnitt pro Stunde in das Reaktionsgefäß von Fig. 1 eingebracht. Die Oberflächengeschwindigkeit jedes Gases ist etwa  $0,36 \text{ m/sec}$ . Die umlaufende Flüssigkeit enthält etwa 40 Gew. % 1,1,2-Trichloräthan, etwa 50 Gew. % 1,2-Dichloräthan, etwa 8 % Tetrachloräthan und etwa 2 % Pentachloräthan. Die Flüssigkeit enthält auch einen  $\text{FeCl}_3$ -Katalysator in einer Menge von etwa 5000 ppm. Die Temperatur des umlaufenden flüssigen Mediums in der Reaktionszone beträgt etwa  $130,7^\circ\text{C}$  und die Oberflächengeschwindigkeit des umlaufenden flüssigen Mediums am Einführungspunkt der Reaktionsteilnehmer ist etwa  $1,07 \text{ m/sec}$ . Der Druck im Bereich des Eintritts der Reaktionsteilnehmer ist etwa  $3,14 \text{ kp/cm}^2$ .

Am oberen Ende des Kreislaufabschnitts 4 beträgt die Temperatur etwa  $127,5^\circ\text{C}$  und der Druck etwa  $2,44 \text{ kp/cm}^2$ . Die Druckreduktion bei dieser Temperatur erlaubt, dass ein Teil des Olefindichlorids <sup>sich</sup> rasch entspannt, insbesondere in der Kammer 5.

409881/1260

Die Dämpfe fließen in die Säule 9, werden fraktioniert und bilden in der Leitung 10 Äthylendichlorid hoher Reinheit. Die leichtflüchtigen Stoffe werden im Gefäß 14 gesammelt und ein Teil derselben zur Säule 9 zum Rückfluss zurückgeführt. Ein inneres Rückflussverhältnis von 1,0 über der Leitung 10 und von 0,75 unter der Leitung 10 wird in der Säule aufrecht erhalten. Der nichtverdampfte Teil des umlaufenden flüssigen Mediums in der Kammer 5, zusammen mit dem Rückfluss aus der Säule 9, wird zur Reaktionszone über den Kreislaufabschnitt 7 mit einer Geschwindigkeit von etwa 1,07 m/sec zurückgeführt.

### Beispiel 2

Chlor und Äthylen werden bei Geschwindigkeiten von 23970,6 kg/m<sup>2</sup>/h bzw. 9519,9 kg/m<sup>2</sup>/h durch die Leitungen 1 und 2 in das Reaktionssystem von Fig. 2 eingeleitet. Beim Eintritt beträgt die Oberflächengeschwindigkeit jedes Gases etwa 1,03 m/sec. Die Zusammensetzung des umlaufenden flüssigen Mediums entspricht etwa derjenigen des Mediums in Beispiel 1. Das Medium enthält auch etwa 1000 ppm FeCl<sub>3</sub>. Die Temperatur des umlaufenden flüssigen Mediums in der Reaktionszone beträgt etwa 132,5°C und die Oberflächengeschwindigkeit des Mediums am Punkt der Einführung der Reaktionsteilnehmer etwa 1,98 m/sec. Der Druck in der Reaktionszone, d.h. nahe dem Boden des Abzugsrohres 4, beträgt etwa 3,14 kp/cm<sup>2</sup>.

Am oberen Ende des Abzugsrohres 4 beträgt die Temperatur des Mediums etwa 127,5°C und der Druck etwa 2,44 kp/cm<sup>2</sup>. Wie im Beispiel 1 verdampft ein Teil des umlaufenden flüssigen Mediums, und die Dämpfe werden in der Säule 9 behandelt. Der nicht verdampfte Teil des umlaufenden flüssigen Mediums wird zusammen mit dem Rückfluss aus der Säule 9 zur Reaktionszone an der Aussenseite des Abzugsrohres 4 mit einer Geschwindigkeit von etwa 1,37 m/sec zurückgeführt.

Beispiel 3

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, dass ein umlaufender Strom aus einer Äthylen-dichlorid-pyrolyseeinheit zusätzlich zu den Dämpfen aus dem Chlorierungsgefäß 3 der Säule 9 zugeleitet wird. Das innere Rückflussverhältnis von 1,31 wird nahe dem Ort der Zugabe des umlaufenden Stromes aufrecht erhalten. Das anfallende Äthylen-dichlorid wird in der Leitung 10 entfernt.

Beispiel 4

Bei der Arbeitsweise von Beispiel 1 wird etwa die gleiche Apparatur verwendet wie in Fig. 3. Das umlaufende Medium enthält etwa 60 % 1,1,2-Trichloräthan, etwa 35 % 1,2-Dichloräthan und etwa 5 % einer Mischung von Tetrachloräthan und Pentachloräthan. Die  $\text{FeCl}_3$ -Konzentration wird bei etwa 250 ppm. gehalten. Die Umlaufgeschwindigkeiten und die Drücke sind ähnlich denen von Beispiel 1.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Aethylendichlorid, dadurch gekennzeichnet, dass man Aethylen und Chlor in eine unter erhöhtem Druck stehende Reaktionszone, welche ein umlaufendes flüssiges Medium mit einem Gehalt an chlorierten Kohlenwasserstoffen mit zwei Kohlenstoffatomen oder Gemischen dieser chlorierten Kohlenwasserstoffe enthält, das bei einer Temperatur unterhalb der Verdampfungstemperatur des Mediums bei dem in der Reaktionszone herrschenden Druck gehalten wird, einführt, wobei rohes flüssiges Aethylendichlorid gebildet wird, dass man das rohe flüssige Aethylendichlorid mit dem umlaufenden Medium zu einer unter niedrigerem Druck stehenden Zone führt, wobei man Druck und Temperatur dieser Zone auf Werten hält, bei denen das unreine Aethylendichlorid durch die bei der Umsetzung von Chlor und Aethylen freiwerdende Reaktionswärme verdampft wird, dass man das dampfförmige unreine Aethylendichlorid in eine Rektifikationszone einführt und das dampfförmige Aethylendichlorid mit Hilfe der bei der Reaktion von Chlor und Aethylen freiwerdenden Reaktionswärme rektifiziert und dass man das gereinigte Aethylendichlorid aus der Rektifikationszone gewinnt, während gleichzeitig der verbleibende Rest das umlaufende flüssige Medium aus der unter dem niedrigeren Druck stehenden Zone in die Reaktionszone zurückgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein überwiegend 1,2-Dichloräthan enthaltendes umlaufendes flüssiges Medium verwendet.

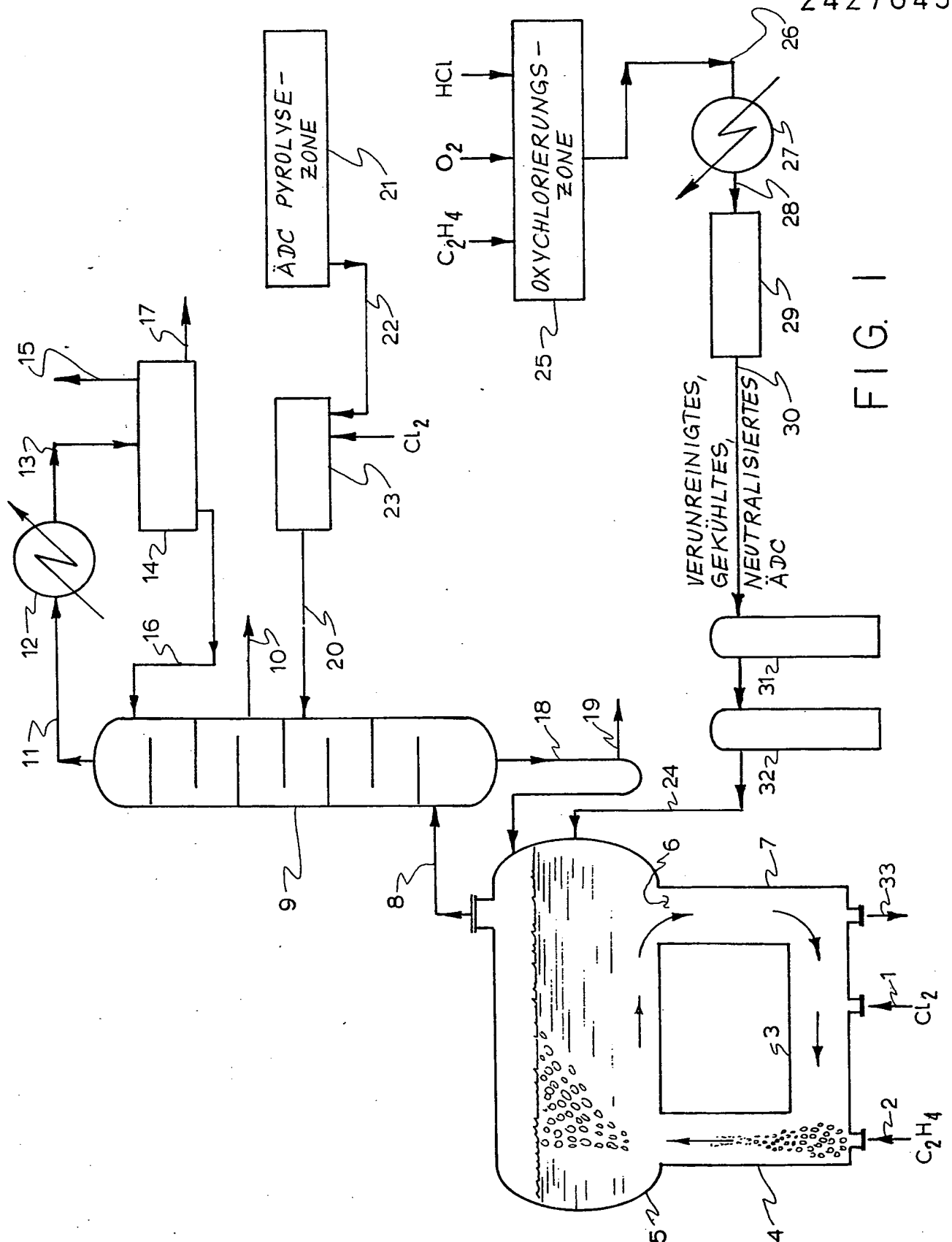
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein überwiegend 1,1,2-Trichloräthan enthaltendes umlaufendes flüssiges Medium verwendet.

Für: Stauffer Chemical Company  
Westport, Connecticut, V.St.A.

Dr. H. J. Wolff  
Rechtsanwalt

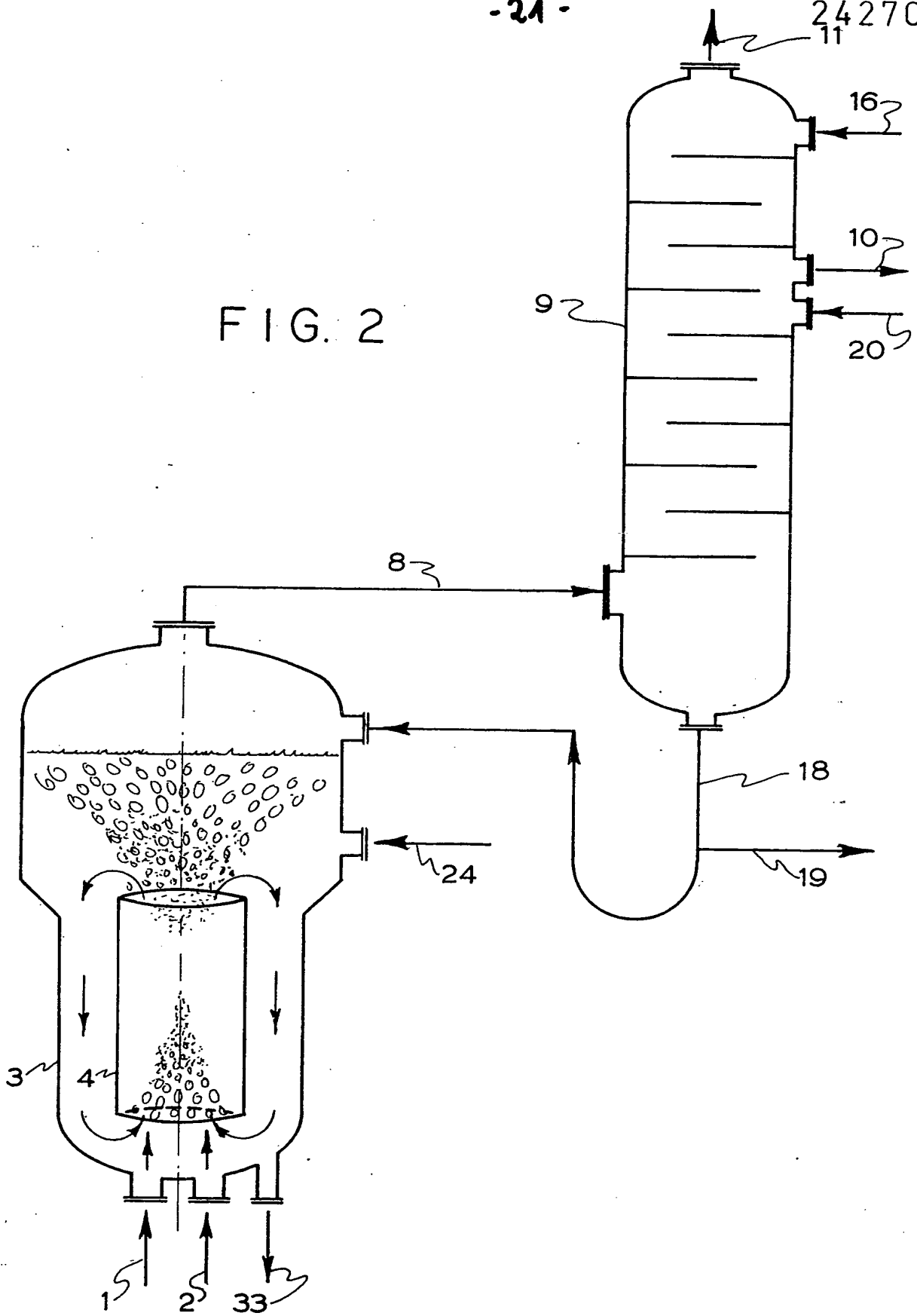
409881/1260

20  
Leerseite



409881 / 1260

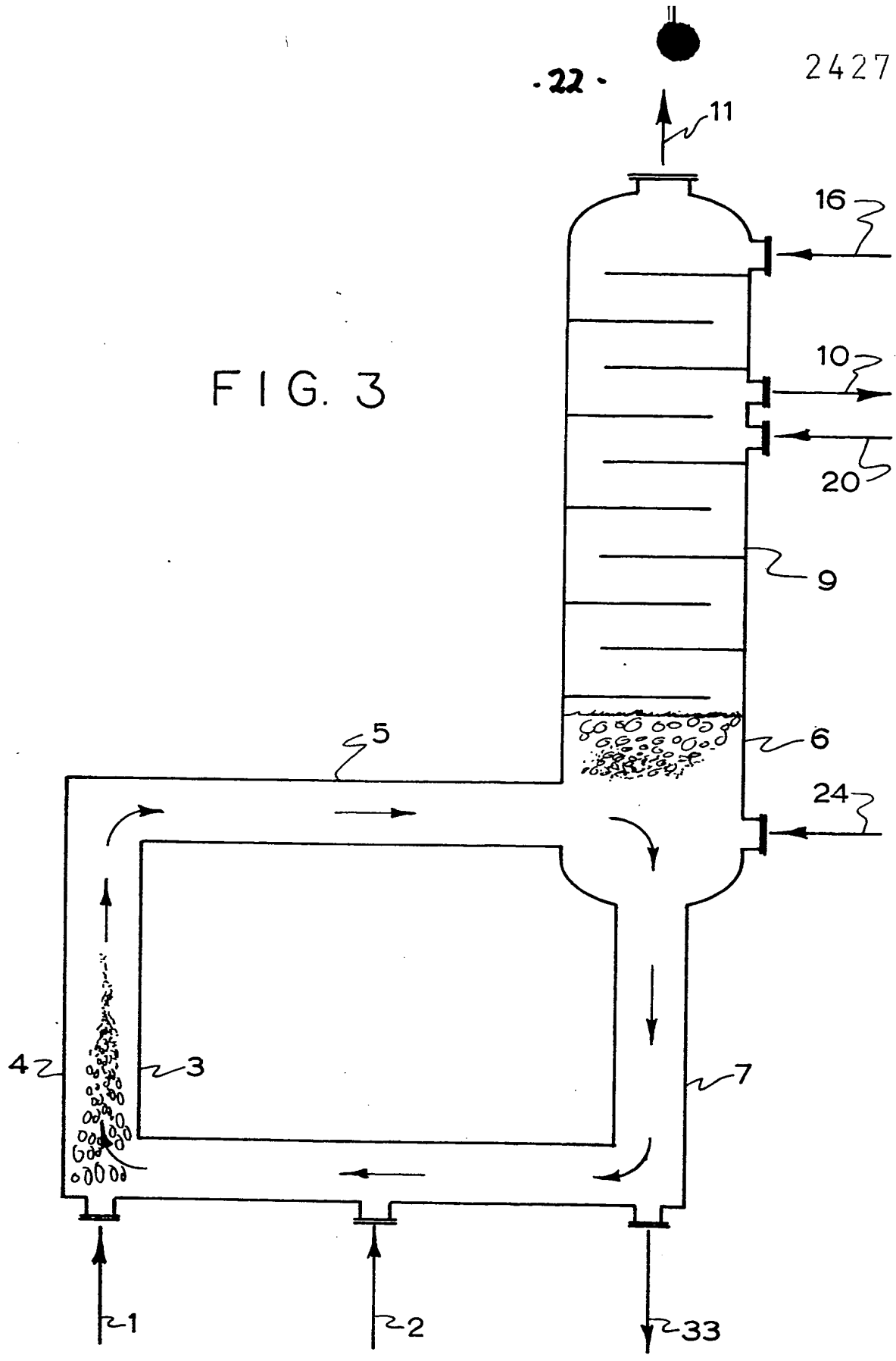
FIG. 2



409881/1260

. 22 .

FIG. 3



409881/1260